

И. М. ЖАРСКИЙ, Е. З. ЗАСОРИН, В. П. СПИРИДОНОВ,  
Г. И. НОВИКОВ, В. Н. КУПРЕЕВ

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ  
МОЛЕКУЛЫ  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$

В продолжение систематического изучения строения молекул оксигалогенидов элементов VI группы [1] в настоящей работе выполнено электронографическое исследование молекулы диоксидхлорида молибдена  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  в газовой фазе.

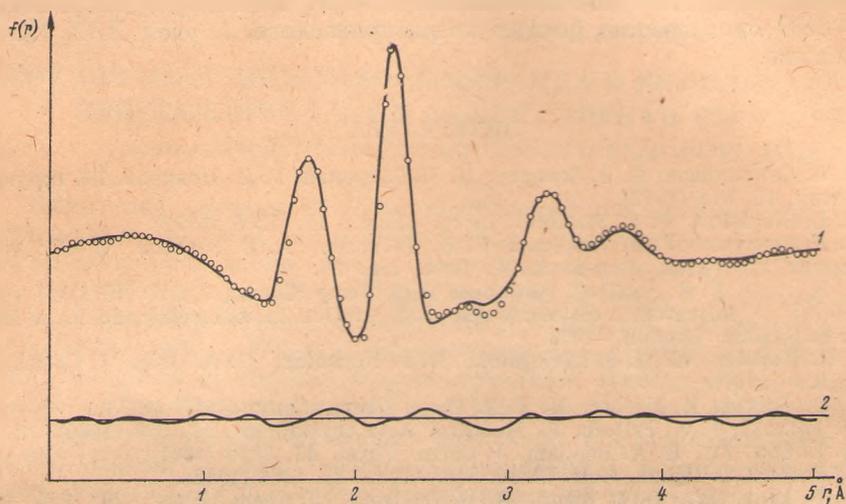
Препарат синтезирован хлорированием двуокиси молибдена при 350—400° С. Двуокись молибдена получена восстановлением молибдата аммония в атмосфере аммиака при 700—800° С. Очистка препарата произведена перегонкой в вакууме. Электронограммы исследуемого вещества снимались на электронографе ЭГ-100А при ускоряющем напряжении ~ 40 кВ и расстояниях сопло испарителя — фотопластинка ~ 183 и 410 мм. Испарение препарата производилось из никелевой ячейки при температуре сопла 75—85° С. Нестабильность длины волны электронов в ходе эксперимента (~ 0,1 %) контролировалась по электронограммам кристаллической ZnO. Каждая из 11 электронограмм, отобранных для дальнейшей обработки, фотометрировалась на микрофотометре МФ-4 по нескольким радиусам с записью на ленте потенциометра КСП-4. В ходе записи применялось покачивание пластинки на 15—20° от направления движения предметного столика.

В результате первичной обработки электронограмм получены два отрезка усредненной полной интенсивности рассеяния  $I(s)$ . Плавная линия, проведенная на графиках  $I(s)$ , служила начальным приближением к фону  $B(s)$ . Выделение молекулярной составляющей интенсивности рассеяния  $sM(s)$  выполнено на основе соотношения  $M(s) = [I(s) - B(s)]/B(s)$ .

В соответствии с результатами масс-спектрометрического изучения состава пара [2] и другими термодинамическими исследованиями [3, 4] предполагалось, что пар над диоксидхлоридом молибдена в условиях электронографического эксперимента состоял из молекул  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . В результате предварительного анализа кривой радиального распределения  $f(r)$  было установлено, что конфигурация молекул представляет собой искаженный тетраэдр симметрии  $C_{2v}$  с атомом Mo в центре и атомами O и Cl в вершинах. Это согласуется с результатами предыдущего электронографического [5], а также спектроскопического [6] исследования молекулы  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  и электронографического исследования молекул  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  и  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  [7].

Структурные параметры молекулы  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  получены методом наименьших квадратов на ЭВМ БЭСМ-4 ВЦ МГУ по методике [8]. При расчете теоретической функции  $sM(s)$  использовались модули и фазы атомных амплитуд из работы [9]. На предварительной стадии структурного анализа минимизация производилась для каждого из отрезков  $sM(s)_{\text{эксп}}$  в отдельности, которые были объединены в общую кривую в интервале  $s = 2,6 \div 31,2 \text{ \AA}^{-1}$  лишь после того, как было установлено, что межъядерные

расстояния, полученные из каждого отрезка, совпадают в пределах  $0,01 \text{ \AA}$ . В качестве независимых геометрических параметров были выбраны межъядерные расстояния  $\text{MoO}$ ,  $\text{MoCl}$ ,  $\text{O}\dots\text{Cl}$  и  $\text{Cl}\dots\text{Cl}$ . Для ослабления влияния корреляции между молекулярными параметрами сначала уточнялись величины межъядерных расстояний и лишь затем среднеквадратичных амплитуд колебаний. Вследствие большой среднеквадратичной ошибки определения  $l(\text{O}\dots\text{O})$  при совместном уточнении всех амплитуд коле-



Теоретическая (1), экспериментальная (точки) и разностная кривые  $f(r)$  для молекулы  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  ( $a = 0,002 \text{ \AA}^{-2}$ ) (2)

баний величина  $l(\text{O}\dots\text{O})$  была принята равной  $0,08 \text{ \AA}$  и уточнялась лишь на заключительной стадии. В ходе структурного анализа были внесены некоторые изменения в первоначальную линию фона, которые не привели к существенным сдвигам основных структурных параметров, а лишь значительно уменьшили величину  $Q_{\text{норм}}$  корня квадратного из нормированной суммы квадратов отклонений экспериментальной и теоретической кривых  $sM(s)$  (от  $0,325$  до  $0,125$  соответственно). В полную ошибку определения межъядерных расстояний, рассчитанную по методике [10], включена систематическая ошибка, оцениваемая нами в  $0,2\%$ . Ошибка в величинах амплитуд колебаний принята равной  $2\sigma$  ( $\sigma$  — стандартная ошибка, полученная по методу наименьших квадратов). Согласование экспериментальных данных с теоретическими иллюстрируется на примере функций  $f(r)$  (рисунок).

#### Структурные параметры молекулы $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{A})$

| Связь, угол | До исправления линии фона |        | После исправления линии фона |        | Рекомендуемые величины |           |
|-------------|---------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------|-----------|
|             | $r_a$                     | $l_a$  | $r_a$                        | $l_a$  | $r_g$                  | $l_g$     |
| Mo—O        | 1,6959                    | 0,0386 | 1,6971                       | 0,0451 | 1,698(6)               | 0,045(7)  |
| Mo—Cl       | 2,2579                    | 0,0487 | 2,2580                       | 0,0436 | 2,259(5)               | 0,044(3)  |
| O . . . Cl  | 3,2683                    | 0,1009 | 3,2519                       | 0,1090 | 3,255(12)              | 0,109(7)  |
| Cl . . . Cl | 3,7282                    | 0,1023 | 3,7439                       | 0,1170 | 3,747(29)              | 0,117(18) |
| O . . . O   | 2,6438                    | (0,08) | 2,7006                       | 0,0901 | 2,679(46)              | 0,090(34) |
| ° OMoO      | 102°25'                   |        | 105°26'                      |        | 104,0 ± 2,0°           |           |
| ° ClMoCl    | 110°20'                   |        | 112°                         |        | 112,0 ± 1,0°           |           |

Значения структурных параметров молекулы  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , полученные в настоящей работе (таблица), существенно отличаются от данных предыдущего электронографического исследования [5]. ( $r(\text{MoO}) = 1,75 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{MoCl}) = 2,28 \text{ \AA}$ ;  $\angle \text{OMoO} = 109,5^\circ$  (принято);  $\angle \text{ClMoCl} = 113^\circ$ ). Интересной особенностью конфигурации молекулы  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  является уменьшение угла  $\text{OMoO}$  и увеличение угла  $\text{ClMoCl}$  по сравнению с углами в правильном тетраэдре. Аналогичная закономерность отмечена для молекул  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  и  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  [7] в отличие от молекул  $\text{SO}_2\text{F}_2$  [11] и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  [12], в которых угол  $\text{OSO}$  существенно больше тетраэдрического, а угол  $\text{X SX}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) меньше.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Спиридонов, Е. З. Засорин, И. М. Жарский, Г. И. Новиков. Ж. структурн. химии, 13, 511 (1972).
2. D. L. Singleton, F. E. Stafford. Inorg. Chem., 11, 1208 (1972).
3. А. В. Суворов, Г. И. Новиков, Р. Б. Добротин, А. В. Тарасов. В сб.: Химия редких элементов. Изд-во МГУ, 1964, стр. 26.
4. L. H. Ngai, F. E. Stafford. Advances High Temp. Chem., 3, 213 (1971).
5. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions. Ed. by L. E. Sutton, London, 1958.
6. I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, D. J. Reynolds, G. A. Ozin. J. Chem. Soc., A, 210 (1970).
7. C. D. Garner, R. Mather, M. F. A. Dove. Chem. Comm., 633 (1973).
8. M. Iwasaki, F. N. Fritsch, K. Hedberg. Acta crystallogr., 17, 533 (1964).
9. H. L. Cox, Jr., R. A. Bonham. J. Chem. Phys., 47, 2599 (1967).
10. Y. Morino, T. Iijima. Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1661 (1962).
11. D. R. Lide, Jr., D. E. Mann, R. M. Fristrom. J. Chem. Phys., 26, 734 (1957).
12. I. Hargittai. Acta chim. Acad. scient. hung., 60, 231 (1969).

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Белорусский технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
30 августа 1974 г.